

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-252540

(P2001-252540A)

(43)公開日 平成13年9月18日 (2001.9.18)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード*(参考)
B 01 D 69/12		B 01 D 69/12	4 D 0 0 6
61/02	5 0 0	61/02	5 0 0
63/12		63/12	4 F 0 7 1
71/56		71/56	
71/68		71/68	

審査請求 未請求 請求項の数 7 OL (全 9 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2000-67413(P2000-67413)

(22)出願日 平成12年3月10日(2000.3.10)

(71)出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72)発明者 木原 正浩

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72)発明者 大音 勝文

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(74)代理人 100090022

弁理士 長門 侃二

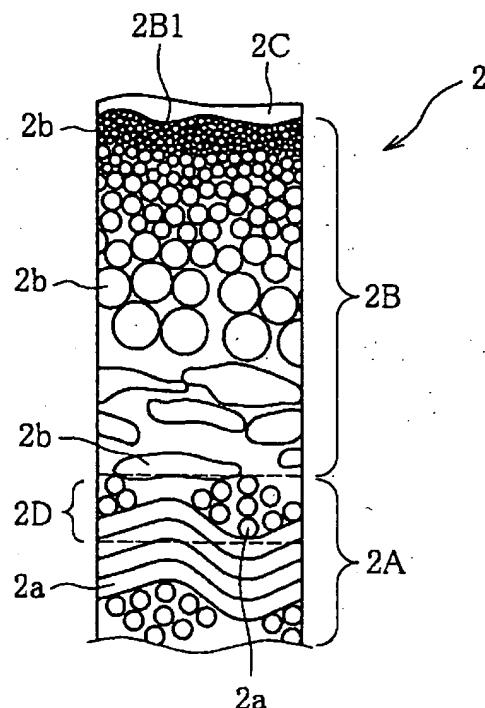
最終頁に続く

(54)【発明の名称】逆浸透複合膜

(57)【要約】

【課題】 7.0 MPa以上の高圧運転下においても、水質低下を招くことなく高い透過水量を生産できる逆浸透複合膜を提供する。

【解決手段】 多孔質基材2Aの表面に、連通孔2bが分布する支持膜2Bと分離機能層2Cがこの順序で製膜されている逆浸透複合膜2において、支持膜2Bの平均空隙率と平均孔径をそれぞれD_s (単位: %), d_s (単位: μm) とし、また多孔質基材2Aの平均空隙率と平均孔径をそれぞれD_b (単位: %), d_b (単位: μm) としたとき、D_s, d_s, D_b, およびd_bは、それぞれ、4.0 ≤ D_s ≤ 9.0, 0.1 ≤ d_s ≤ 0.6, 1.5 ≤ D_b ≤ 6.0、および0.5 ≤ d_b ≤ 3.0を同時に満足する数である逆浸透複合膜。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 多孔質基材と、連通孔を有する支持膜と、分離機能層とをこの順に積層して成り、多孔質基材の平均空隙率をD_b（%）、多孔質基材の平均孔径をd_b（μm）、支持膜の平均空隙率をD_s（%）、支持膜の平均孔径をd_sとしたとき、D_s、D_b、D_bおよびd_bが次式（1）～（4）を同時に満足していることを特徴とする逆浸透複合膜。

$$1.5 \leq D_b \leq 6.0 \quad \dots (1)$$

$$0.5 \leq d_b \leq 3.0 \quad \dots (2)$$

$$4.0 \leq D_s \leq 9.0 \quad \dots (3)$$

$$0.1 \leq d_s \leq 0.6 \quad \dots (4)$$

【請求項2】 D_s、d_s、D_bおよびd_bは、次式（5）～（8）を同時に満足している、請求項1に記載の逆浸透複合膜。

$$2.0 \leq D_b \leq 4.0 \quad \dots (5)$$

$$1 \leq d_b \leq 2.0 \quad \dots (6)$$

$$6.0 \leq D_s \leq 8.0 \quad \dots (7)$$

$$0.15 \leq d_s \leq 0.4 \quad \dots (8)$$

【請求項3】 支持膜がポリスルホンを含み、かつ、分離機能層が架橋芳香族ポリアミドを含んでいる、請求項1または2に記載の逆浸透複合膜。

【請求項4】 供給液流路材と、請求項1～3のいずれかに記載の逆浸透複合膜と、透過液流路材とを含む膜ユニットを集水管の周囲に巻回してなることを特徴とするスパイラル型逆浸透膜エレメント。

【請求項5】 請求項4に記載のスパイラル型逆浸透膜エレメントを複数個直列に接続して圧力容器に収納してなることを特徴とする膜モジュール。

【請求項6】 請求項5に記載の膜モジュールに海水を供給して透過水を得ることを特徴とする造水方法。

【請求項7】 平均空隙率が1.5～6.0%の範囲内にあり、かつ、平均孔径が0.5～3.0μmの範囲内にある多孔質基材上に、ポリスルホンを1.2～2.0重量%の範囲内で含有する、温度が20～35℃の範囲内にある有機溶媒溶液を相対湿度が60%以下の雰囲気下で塗布したち水中に浸漬して支持膜を形成し、ついで、この支持膜上に分離機能層を形成することを特徴とする逆浸透複合膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は例えば海水の淡水化装置に組み込まれる逆浸透複合膜に関し、更に詳しくは、装置の高圧運転下にあっても、逆浸透分離性能の低下が起こりづらく、また支持膜や基材の圧密化に基づく透過水量の低下も起こりづらいように支持膜構造が設計されている逆浸透複合膜に関する。

【0002】

【従来の技術】 逆浸透分離方法は、溶質が含まれている溶液をその浸透圧以上の圧力で逆浸透膜を透過させるこ

とにより溶質の一部を分離除去し、溶質濃度が低下した透過液を得る方法であって、例えば、海水の淡水化、かん水の脱塩、超純水の製造、廃液の濃縮やそこからの有価物の回収などの分野で採用されている。

【0003】 とくに、海水の淡水化の場合には、蒸発法に比べると相変化はなく、省エネルギーであり、また運転時には海水を所定の圧力に昇圧して逆浸透膜へ供給するだけでよいので運転管理は容易であるということからして逆浸透分離方法が広く採用されはじめている。海水に対するこの逆浸透分離方法の実施に際しては、例えば図5と図5のVI-VI線に沿う断面図である図6で示したような構造のスパイラル型逆浸透膜エレメントが使用されている。

【0004】 このエレメントは、表面に複数の透孔1aが形成されている集水管1がエレメント全体の中心に配置され、その外周面には、図7で示したように、逆浸透膜2、透過水流路材3、および供給海水路材4から成る積層シート状物が渦巻状に巻回された構造になっている。ここで、上記した積層シート状物を図6と図7に基づいて説明する。

【0005】 まず、逆浸透膜2は全体として袋形状になっている、その中に例えばトリコットから成る透過水流路材3が収容されている。この透過水流路材3の片面には、所定の幅と深さを有し、かつ逆浸透膜2の袋とじ端部2cから開口2dにかけて延在している複数の溝3aが形成されている。そして、袋形状になっている逆浸透膜2の開口2dが集水管1の透孔1aを包み込むようにして当該集水管1の外周面に配置されていることにより、逆浸透膜2の内部、したがって透過水流路材3は集水管の透孔1aと連通している。

【0006】 また、各逆浸透膜2の間には、繊維4aを織成した例えば平面視形状が菱目形状になっているメッシュ組織の供給海水路材4が介装されている。そして、この積層シート状物の全体は、図6で示したように渦巻状に巻回され、全体の両端に通液構造の枠体5を装着することにより、上記したスパイラル構造が保持されている。

【0007】 このエレメントは全体が圧力容器の中に収容され、その一端（上流側）から所定の圧力で供給海水6が供給される。供給海水6は、図5の矢印で示したように、供給海水路材4を伝わってエレメントの長手方向に流れていき、その過程で、逆浸透膜2による透過水と塩分の逆浸透分離が進む。

【0008】 逆浸透膜2を透過した透過水6aは透過水流路材3の溝3aを通り、透孔1aを通って集水管1に集められ、エレメントの下流端から取り出される。一方、逆浸透膜2を透過しない供給海水は、そのまま供給海水路材4を伝わって下流側に流れていき、その過程で逆浸透膜2で分離・除去された塩分を取り込んで高塩分濃度の濃縮水6bになる。

【0009】例えば、塩分濃度が3.5%の海水から40%の造水率で透過水6aを得ようとする場合は、当該海水を昇圧ポンプ(図示しない)で6.5MPa程度にまで昇圧して上記エレメントに供給されている。そしてその場合には、塩分濃度が5.8%程度の濃縮水6bが供給海水の60%量で副生する。このようなエレメントで用いられる逆浸透膜2としては、最近、次のような構造の複合膜が主流になっている。それを図1に基づいて説明する。

【0010】この複合膜2は、基材2Aと、その片面に製膜された支持膜2Bと、支持膜2Bの上に製膜された分離機能層2Cとから成る一体構造物になっている。そして、上記基材2Aは前記した透過水流路材3側に配置され、分離機能層2Cが供給海水流路材4側に配置される。この複合膜2において、最上層に位置する分離機能層2Cは、ここに供給される所定圧力の供給海水から透過水を分離する。その場合、透過水の透過流束はこの分離機能層の厚みに反比例するので、透過流束を高めて透過水量を増加させるためには、当該分離機能層が薄膜化しているほど有利である。

【0011】この分離機能層2Cの下に位置する支持膜2Bは、以下の役割を果たすために設けられる。その1つは、上に位置する分離機能層2Cは極薄でありその機械的強度が弱いので、高圧運転時や運転圧力の変動などに変形して破損するような事態が起こらないように、当該分離機能層2Cを支持してそれを補強することである。

【0012】他の役割は、分離機能層2Cを透過した透過水を円滑に基材2A側へ導くためのいわば流通経路としての役割である。このため、支持膜2Bには、その膜面2B₁から基材2A側に分布する多数の連通孔2bが形成されている。その場合、膜面2B₁から基材2A側にかけて、すなわち膜厚方向では徐々に孔径が大きくなっていく様で連通孔2bは分布しているのが通例である。

【0013】支持膜2Bの下に位置し、かつ、図7で示した溝3aを有する透過水流路材3の上に位置する基材2Aは、複合膜全体の強度を保持し、また形状を保持するためには設けられるものであって、支持膜2Bを透過してきた透過水は、これら纖維間の隙間、すなわち空隙を通って透過水流路材の方へ流れしていく。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】ところで、前記したように、例えば塩分濃度3.5%の海水から40%の造水率で透過水を得ようとする場合には、通常、6.5MPa程度にまで海水を1段の昇圧で逆浸透分離する操作が一般的である。そして、そのときに、より多くの透過水を得るために、逆浸透複合膜における支持膜2Bの構造決定に関しては、膜面2B₁の近傍や膜内部に分布する連通孔2bの孔径を比較的大きくすることにより、分離機能

層2Cからの透過水の流通経路としての機能を円滑に發揮させるという設計思想が適用されていた。

【0015】一方、最近では、1段目で副生した濃縮水を更に逆浸透分離することにより、その濃縮水から更に透過水(淡水)を造水して造水率をより高めた昇圧2段法が実施されはじめている。例えば、前記した運転条件下で副生した60%量の濃縮水(塩分濃度5.8%)を9.0MPa程度にまで昇圧して2段目の逆浸透分離が行われている。この場合、2段目部分のみに注目すれば33%量の淡水が得られ、67%量の濃縮水(塩分濃度8.8%)が得られ、結局、1段目と2段目の逆浸透分離により、造水率は全体として40%から60%に増大する。

【0016】しかしながら、上記したように、逆浸透分離に際して高圧運転を採用すると、全体としての造水率の増加、したがって造水コストの低減という点で有利であるが、他方では、高圧運転下にある逆浸透複合膜には次のような問題が生じてくる。それを以下に説明する。

【0017】(1)まず、運転圧力が高くなると、図1で示した複合膜2において、基材2Aと支持膜2Bは低圧運転のときよりも圧縮される。とくに、支持膜2Bの場合は、高分子材料から成るマトリックスの中に所定の孔径分布をもって存在している連通孔2bが押しつぶされて全体は圧密化した状態になる。そのため、透過水の流通経路が閉塞された状態になり、高圧運転により分離機能層2Cの分離能は高まっているとはいえ、支持膜2Bの透水性は低下してしまうので、複合膜全体としての造水性能は低下することになる。

【0018】そして、前記した設計思想に基づいて製膜されていた従来の支持膜の場合、膜面2B₁近傍や膜内部の連通孔2bの孔径を大きくするように設計されているので、膜の骨格部分の強度は低くなっていて当該連通孔2bはつぶれやすい状態になっている。そのため、圧密化が起こりやすく、透過水の流通経路が閉塞されやすく、造水性能の低下が顕著に発現するようになる。このような問題の発生を抑制するために、支持膜2Bにおける連通孔2bの孔径を小さくすると、確かに膜の骨格部分の強度が向上して圧密化を抑制することは可能であるが、他方では、支持膜2bにおける透過水の透過抵抗が大きくなつて透水性能の低下という問題が派生していく。

【0019】(2)また、基材2Aの場合には、運転圧力が高くなると、支持膜2Bの場合と同じように圧密化することによりその通液性が低下して膜全体の透水性能の低下を招く。しかしながら、そのこと以上に重要な問題は、運転圧力が高くなると、複合膜2の全体が図7で示した透過水流路材の溝3aの中に凹没して変形し、そのとき溝3aのエッジ部で膜全体が破損して透過水の水質が極度に低下するという深刻な問題を引き起こすことである。

【0020】このような問題の発生を抑制するために、基材2Aとして高強度の材料を用いればよいのであるが、そのような材料は、一般に密度も高いので通液性に劣り、そのため透水性能の低下が余儀なくされる。本発明は、運転圧力を高めたときの逆浸透複合膜における上記した問題を解決し、高圧運転下においても、支持膜や基材の圧密化が起こりにくく、適正な水質の透過水を、透過水量の低下を招くことなく増水することができる逆浸透複合膜の提供を目的とする。

【0021】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記した目的を達成するために銳意研究を重ねる過程で、支持膜と基材における圧密化や変形は、支持膜や基材に形成されている空隙（支持膜の場合は連通孔であり、基材の場合は纖維間の隙間である）の割合の大小と当該空隙それ自体の大小の影響を受けるものと考察した。例えば、支持膜における連通孔の割合が多かったり、また大きな連通孔であったりした場合は、膜の骨格部分の膜内における占有割合は少なくなるとその強度は低下し、そのため圧密化が起こりやすくなると考えられるからである。

【0022】そこで、本発明者らは、支持膜と基材の強度特性に影響を与えるパラメータとして後述する平均空隙率と平均孔径を創出し、このパラメータが異なる各種の逆浸透複合膜につき、その透水性能と脱塩性能を調べたところ、上記パラメータが後述する値を示す支持膜と基材から成る逆浸透複合膜は、高圧運転下においても、高い透水性能と高い脱塩性能を発揮するとの事実を見出し、本発明の逆浸透複合膜を開発するに至った。

【0023】すなわち、本発明の逆浸透複合膜は、多孔質基材と、連通孔を有する支持膜と、分離機能層とをこの順に積層して成り、多孔質基材の平均空隙率をD_b（%）、多孔質基材の平均孔径をd_b（μm）、支持膜の平均空隙率をD_s（%）、支持膜の平均孔径をd_sとしたとき、D_s、D_bおよびd_bが次式（1）～（4）：

$$1.5 \leq D_b \leq 6.0 \quad \dots (1)$$

$$0.5 \leq d_b \leq 3.0 \quad \dots (2)$$

$$4.0 \leq D_s \leq 9.0 \quad \dots (3)$$

$$0.1 \leq d_s \leq 0.6 \quad \dots (4)$$

を同時に満足していることを特徴とする。

【0024】好ましくは、次式（5）～（8）：

$$2.0 \leq D_b \leq 4.0 \quad \dots (5)$$

$$1 \leq d_b \leq 2.0 \quad \dots (6)$$

$$6.0 \leq D_s \leq 8.0 \quad \dots (7)$$

$$0.15 \leq d_s \leq 0.4 \quad \dots (8)$$

を同時に満足している。

【0025】

【発明の実施の形態】本発明の逆浸透複合膜は、図1で示したように、基材2Aの上に、連通孔2bが分布する支持膜2Bと、分離機能層2Cとがこの順序で製膜され

ている。そして、本発明の逆浸透複合膜においては、支持膜2Bの平均空隙率をD_s（%）、支持膜内に分布している連通孔2bの平均孔径をd_s（μm）とし、また、この支持膜2Bの下に位置する基材2Aの平均空隙率をD_b（%）、基材2A内に存在する纖維間の隙間（空隙）の平均孔径をd_b（μm）としたとき、D_sは、4.0～9.0%、好ましくは6.0～8.0%、d_sは、0.1～0.6μm、好ましくは0.15～0.4μm、D_bは1.5～6.0%、好ましくは2.0～4.0%、そしてd_bは0.5～3.0μm、好ましくは1.0～2.0μmの値を同時に満足している。

【0026】なお、本発明でいう平均空隙率と平均孔径は次のようにして測定された値のことをいう。図1で示した複合膜2において、例えばピンセットを用いて基材2Aから機械的に分離した支持膜2Bと、用いた基材2Aのそれぞれに対して、水銀圧入法により平均孔径（d_s、およびd_b）を測定する。

【0027】水銀圧入法では、前記支持膜2Bと基材2Aの連通孔に水銀が圧入されるように水銀に圧力pをかけ、圧力の増分d_pに対するセル内の水銀の体積変化d_Vを測定することによって、次式から、細孔分布関数F（r）を求める。

【0028】

【数1】

$$F(r) = \frac{p^2}{2\sigma\cos\theta} \cdot \frac{dV}{dp} \quad \dots (9)$$

（ここで、rは細孔半径、σは水銀の表面張力（0.480N/m）、θは接触角（140°）を表す）平均孔径d_sは、次式によって求め、その計算値をd_sまたはd_bとする。

【0029】

【数2】

$$d_s = \frac{2 \int_0^\infty r \cdot F(r) dr}{\int_0^\infty F(r) dr} \quad \dots (10)$$

【0030】一方、平均空隙率は、水銀圧入法により、支持膜2Bと基材2Aについて、それぞれ連通孔に水銀が圧入される前の嵩密度D_aを求め、次式によって求められる。

$$D_a = (m_0 - m_1) / \rho \quad \dots (11)$$

（ここで、m₀は空の測定セル内に水銀を満たしたときの水銀の重量、m₁は試料をセル内に入れ、水銀をセル内に導入したときの水銀の重量、ρは水銀の密度を表す）更に水銀が圧入されて連通孔が完全に水銀で置換される前と後の体積変化V₁から、真密度D_tを次式によって求め、

$$D_t = W / (W / D_a - V_1) \quad \dots (12)$$

（ここで、Wは試料重量を表す）（3）、（4）式か

ら、平均空隙率D (D_bおよびD_s) は

$$D_b = (D_t - D_a) \times 100 / D_t \quad \dots (13)$$

をもって算出された値とする。

【0031】上記したパラメータ特性で特徴づけられる本発明の逆浸透複合膜において、今、支持膜のD_s値が同じ程度であると仮定した場合、運転圧力が高くなると、d_s値が大きい場合ほど連通孔2bへの圧力集中が起こりやすくなるので、支持膜は変形しやすくなつて圧密化を起こしやすくなる。そのため、支持膜の透水性能は低下するようになる。このようなことから、支持膜のd_s値の上限値は、0.6 μmに設定される。

【0032】一方、支持膜のd_s値が小さくなるほど連通孔2bへの応力集中は小さくなるので、支持膜の圧密化は起こりにくくなり、そのため、支持膜の透水性能の低下は抑制される。しかしながら、d_s値が小さくなりすぎると、透過水に対する透過抵抗が大きくなるので、高い透水性能が得られなくなる。このようなことから、支持膜の下限値は0.1 μmに設定される。

【0033】また、支持膜のd_s値が同じ程度であると仮定した場合には、D_s値が小さい場合ほど膜の骨格部分の占有割合は大きく膜自体の強度も大きいので、運転圧力が高くなつても支持膜の圧密化は起こりにくい。しかし他方では、透過水の透過抵抗は高くなり、透水性能の低下が引き起こされる。このようなことから、D_s値の下限値は40%に設定される。

【0034】一方、D_s値が大きくなるほど透過水に対する透過抵抗は小さくなつて透水性能は向上する。しかしながら、膜の骨格部分の占有割合は少なく、その強度は低くなるので、運転圧力が高くなると圧密化を起こしやすい。このようなことから、D_s値の上限値は90%に設定される。支持膜2bのD_s値とd_s値を上記した範囲に設定することにより、当該支持膜は、例えば操作圧力が7.0 MPaといった高圧運転下においても、圧密化を起こしにくく、かつ高い透過水量を実現する支持膜として機能する。

【0035】次に、基材2Aにおいて、今、D_b値が同じ程度であると仮定した場合、運転圧力が高くなると、d_b値が大きい場合ほど当該基板2Aの強度は低下するので変形しやすくなり、その結果、透過水流路材の溝への落ち込みが起こりやすく、破損による水質低下を引き起こすことがある。このようなことから、d_b値の上限値は30 μmに設定される。

【0036】一方、基材のd_b値が小さくなるほど基材の強度は高くなつて上記した溝への落ち込みは起こりにくくなる。しかしながら、d_b値が小さくなりすぎると、基材としては緻密になつてその通液性が低下するので高い透過性能が得られなくなる。このようなことから、基材のd_b値の下限値は0.5 μmに設定される。

また、基材のd_b値が同じ程度であると仮定した場合には、D_b値が小さい場合ほど基材は緻密化してその強度

も大きくなるので、運転圧力が高くなつても基材の変形起こりにくく。しかし他方では、通液性は低下するので、透水性能の低下が引き起こされる。このようなことから、D_b値の下限値は15%に設定される。

【0037】一方、D_b値が大きくなればなるほど基材の通液性は向上する。しかしながら、他方では基材の強度は低下するので、運転圧力を高めると変形して透過水流路材の溝への落ち込みが起こりやすくなる。このようなことから、基材のD_b値の上限値は60%に設定される。基材2AのD_b値とd_b値を上記した範囲に設定することにより、当該基材は、例えば操作圧力が7.0 MPaといった高圧運転下においても、変形を起こしにくく、かつ好適な通液性を維持する基材として機能する。

【0038】次に、上記した逆浸透複合膜の製造方法について述べる。まず、所定の寸法、形状に裁断した基材の片面に、支持膜の構成材料となる高分子材料を有機溶媒溶液に溶解して成る樹脂液を所定の厚みで塗布し、ついで、この溶媒を揮散せしめて支持膜を形成する。例えば、高分子材料としてポリスルホンを用いる場合は、その所定量をジメチルホルムアミド(DMF)に溶解せしめて所定濃度のポリスルホン樹脂液を調製する。ついで、この樹脂液を基材上に所定の厚みで塗布したのち、直ちに水中に浸漬する。これにより、水と接触する表面部分などは、溶媒のDMFが迅速に揮散するとともに、ポリスルホンの凝固が急速に進行し、DMFの存在した部分を核とする微細な連通孔が生成する。また、上記の表面部分から基材側へ向かう内部においては、DMFの揮散とポリスルホンの凝固は表面に比べて緩慢に進行するので、DMFが凝集して大きな核を形成しやすく、したがって、生成する連通孔が大径化する。勿論、上記の核生成の条件は、膜表面からの距離によって徐々に変化するので、明確な境界のない、滑らかな孔径分布を有する支持膜が形成されることになる。本発明においては、上記の工程において、有機溶媒溶液の濃度や温度、分布を行う際の相対湿度を制御することにより、平均空隙率や平均孔径が前述の範囲内にある支持膜を得ることができる。

【0039】さて、上記においては、高分子材料としてポリスルホンを例示したが、その他に、ポリアクリロニトリルやポリフッ化ビニリデン、ポリアミド、ポリエステル、ポリフェニレンスルフィドスルホン、ポリフェニレンスルホン、酢酸セルロースなどを用いることができる。中でも、ポリスルホン、ポリアクリロニトリル、酢酸セルロースを用いることが好ましく、とくに、ポリスルホンを用いると、化学的、機械的、熱的に安定な支持膜とすることができるので好適である。

【0040】また、生成する支持膜の厚みが1~100 μmの範囲内になるように、上記の樹脂液を塗布することが好ましい。用いる基材としては、例えば、ポリエステル繊維を織った、厚みが10~200 μmの範囲内に

あるタフタや不織布を用いることが好ましい。基材としてこのような繊維から成る布帛を用いることにより、上記の樹脂液が基材の繊維間にまで充填されたのち固化するので(図1における2Dで示される部分)、そのアンカー効果により支持膜が基材に強固に接合する。しかも、繊維の繊維径や繊密度などを適宜選択することにより、基材の平均空隙率や平均孔径を容易に制御して上述の範囲内にことができる。

【0041】さて、上記の樹脂液の塗布において、所定の平均空隙率や平均孔径を有する支持膜を得るために、樹脂液の温度と樹脂濃度、および塗布する際の雰囲気の相対湿度の制御が重要である。まず、温度であるが、本発明においては、樹脂としてポリスルホンを用いる場合、20~35°Cの範囲内にある樹脂液を塗布するといい。この温度が20°Cを下回ると、樹脂と溶媒との相分離が充分に進行しないうちに凝固が始まるため、生成する連通孔の孔径が小さくなりやすい。また、35°Cを超えると、相分離が進行して連通孔となる溶媒相が大きく成長し、連通孔が大きくなる傾向にあり、所定の平均空隙率や平均孔径が得にくくなる。

【0042】また、樹脂濃度については、同じくポリスルホンを用いる場合、12~20重量%の範囲内にある樹脂液を用いるとよい。12重量%を下回ると連通孔の孔径が大きくなる傾向があり、また、20重量%を超えると連通孔の孔径が小さくなる傾向があり、いずれにしても、所定の平均空隙率や平均孔径を得にくくなる。さらに、樹脂液を基材に塗布する際の雰囲気の相対湿度も支持膜の平均空隙率や平均孔径に影響を与えるため、この相対湿度が60%以下の雰囲気下で塗布を行うといい。60%を超えると、樹脂液の凝固が急速に進むため平均孔径が小さくなりやすい。

【0043】上記のようにして、支持膜を形成したあとは、その上に分離機能層を形成する。これは、例えば、支持膜上にモノマーと触媒とを含む混合溶液を塗布したのち加熱などにより重合反応を進めて形成したり、ポリマーの水溶液を支持膜上に塗布したのち、その上から架橋剤や触媒を含む有機溶媒溶液を塗布して、両者の界面で加熱などにより架橋反応を進めて形成する方法を用いることができる。具体的には、ポリアミドの分離機能層を形成する場合、メタフェニレンジアミンやトリアミノベンゼンなどのアミンモノマーを含む水溶液を支持膜上に薄く塗布したのち、架橋剤として、トリメシン酸クロライドなどの酸クロライド成分を含む有機溶媒溶液を塗布し、加熱を行って、両者の界面で重縮合反応を起こさせて架橋する方法を採用することができる。

【0044】この分離機能層の厚みは、薄いほど透過水量が増加して好ましいが、薄すぎると膜の強度が低下したり異物の混入により欠陥が発生しやすくなるので、分離機能層の厚みが0.1~1μmの範囲内になるように上記の溶液を塗布することが好ましい。上記した本発明

の逆浸透複合膜は、図2、図3に示すように、スパイラル型逆浸透膜エレメントに好適に用いることができる。また、図4に示すように、複数個のエレメントを圧力容器内に直列に収納した逆浸透膜モジュールとすることもできる。

【0045】図2において、エレメント31は、供給液流路材32と、逆浸透複合膜33と、透過液流路材34とを含む膜ユニットが集水管35の周囲に巻回され、端部にブラインシール36を配した構造になっている。上記膜ユニットの配置は、図3に示すように、本発明の逆浸透複合膜の袋状体を供給液流路材32と透過液流路材34とを介した状態で、集水管35の周囲にスパイラル状に巻き、全体を円筒状ケースに収納したものである。そして、前記袋状体の一端は開口して集水管の透孔35aと連通するように接着されていて、供給液は前記袋状体の外側を流れ、この袋状体を透過してその内側に透過液として流入し、前記開口部を通って集水管に集められる。

【0046】上記膜ユニットにおいて、供給液流路材として菱目状をした網体を用いると、原液(供給液)の流れが乱され、濃度分極層の厚みを小さくすることができる。透過水の品質を高めることができるので好適である。また、透過液流路材としては、圧力による変形が少なく、かつ、逆浸透複合膜を傷つけたりしにくいものがよく、例えば、透過水の流路たる溝を有するポリエスチル製のトリコットを用いることができる。さらに、高圧下における変形をより抑えることを目的として、上記トリコットの溝を有する面の上に不織布などの透水性を有するシートを配してもよい。

【0047】また、上記したエレメントは、図4に示すように、継手37を介して順に直列に接続され、それぞれがブラインシール36にて区画されつつ耐圧容器38内に収納されて膜モジュール50として構成することができる。なお、集水管の一端はプロダクトエンドキャップ42で封止されている。耐圧容器38の一端側に設けられた供給液口39から導入される供給液は、エレメント31内に導かれ、供給液流路材32、逆浸透複合膜33、透過液流路材34の順に通過したのち、集水管35に集められ、透過液口40から取り出される。また、逆浸透複合膜33を透過しなかった濃縮水は、順に下流側のエレメントに導かれて、上記と同様に透過水と濃縮水都に分離され、最終的に排出口41から排出される。

【0048】上記の逆浸透複合膜やスパイラル型逆浸透膜、膜モジュールは、供給液として海水やかん水を用い、それから淡水を取り出し、飲料水や工業用水に利用可能なように造水を行う目的に利用することができる。とくに、海水は塩濃度が高く、操作圧力も高くなるため、本発明の逆浸透複合膜を用いることにより、高い圧力においても透過水の品質が低下しない造水方法を提供することができる。

【0049】上記の膜モジュールを用いた膜分離装置としては、例えば、昇圧ポンプと、膜モジュールまたはこの膜モジュールを複数個接続したユニットとを接続した1段法配置の装置とすることもできるし、膜モジュールまたはユニットを2段に接続し、初段から得られる濃縮液を後段の供給液とする濃縮液2段法の装置とすることもできる。この場合、初段に供給液を昇圧して供給する第1の昇圧ポンプと、後段へ供給液をさらに昇圧して供給する第2の昇圧ポンプを配備するとよい。とくに、第2の昇圧ポンプとして、ターボチャージャなどのエネルギー回収手段を用いると、エネルギーの消費量を抑えて造水コストを低下させることができて好適である。

【0050】

【実施例】実施例1～7、比較例1～5

1. 複合膜の製造

ポリエステル繊維の不織布から成り、表1で示した平均空隙率(D_b)と平均孔径(d_b)を有する基材を用意した。

【0051】一方、ポリスルホン(ティジンアコモ(株)製Ude1 P-3500)のジメチルホルムアミド溶液を上記基材の片面に塗布したのち、約3秒後に全体を樹脂液と同じ温度にした純水中に浸漬して5分間放置してから取り出した。溶液の温度とポリスルホン濃度、および塗布の際の雰囲気の相対湿度は表1に示すとおりである。得られた支持膜の厚みはいずれも約50μmであった。

【0052】ついで、それぞれの支持膜を、メタフェニ

レンジアミン0.864重量%、トリアミノベンゼン1.136重量%を含有する水溶液に2分間浸漬した。つぎに、支持膜表面から余分な水溶液を取り除いたのち、トリメシン酸クロライド0.05重量%とテレフタル酸クロライド0.075重量%を混合した溶液を、膜表面が完全に漏れるようにコーティングして1分間静置した。ついで、膜を垂直にして余分な溶液を液切りして除去したのち、温水で充分に洗浄し、架橋芳香族ポリアミドから成る厚みが約0.15μmの分離機能層を形成した。なお、製膜した支持膜については、それを基材から剥離したのち、その平均空隙率(D_s)と平均孔径(d_s)を測定した。その結果を表1に示した。

【0053】2. 複合膜の性能

これらの複合膜を用いて図2で示したスパイラル型逆浸透膜エレメントを組み立てた。なお、その場合、透過水流路材としては、両面に溝(幅0.1mm、深さ0.08mm)が形成されている厚み0.25mmのポリエステル製ダブルトリコットを用い、また、供給海水路材としては、厚み0.7mm、網目ピッチ4mm、網目角度70°のメッシュスペーサを用いた。組み込んだ逆浸透複合膜の有効膜面積は30m²に設定した。

【0054】各エレメントに塩分濃度5.8%の海水(温度25°C)を供給し、9.0MPaの運転圧力で24時間連続運転し、そのときの脱塩率と透過水量を測定した。その結果を表1に示した。

【0055】

【表1】

	基材		ポリスルホン樹脂液			支持膜		性能	
	D_b 値 (%)	d_b 値 (μm)	濃度 (重量%)	温度 (°C)	雰囲気の 相対湿度 (%)	D_s 値 (%)	d_s 値 (μm)	脱塩率 (%)	透過水量 (m ³ /日)
実施例1	18.1	2.7	15.8	25	52	70.2	0.27	99.83	18.0
実施例2	25.1	5.8	16.0	25	50	72.2	0.26	99.83	18.1
実施例3	39.1	28.3	17.0	20	50	43.1	0.15	99.81	16.5
実施例4	39.1	28.3	15.0	25	55	64.5	0.22	99.82	17.4
実施例5	39.1	28.3	14.2	30	51	75.2	0.31	99.80	17.5
実施例6	55.2	15.2	14.0	30	50	73.8	0.29	99.74	18.0
実施例7	55.2	15.2	13.5	30	48	87.9	0.40	99.66	18.3
比較例1	65.8	32.0	11.0	20	52	78.3	0.29	99.45	17.8
比較例2	12.1	0.40	14.7	20	57	68.4	0.23	99.83	14.3
比較例3	39.1	28.3	21.3	15	72	37.2	0.08	99.75	13.5
比較例4	39.1	28.3	10.2	40	42	93.6	0.68	99.67	13.8
比較例5	65.8	32.0	18.2	15	80	35.7	0.08	99.52	13.2

【0056】表1から明らかなように、 D_s 値、 d_s 値、 D_b 値、および d_b 値のいずれか1つでも本発明で規定する値から外れている比較例の複合膜を用いると、脱塩率が低下したり、または透過水量が減少している。これに反し、各パラメータがいずれも同時に本発明で規定する範囲内にある実施例の複合膜を用いると、脱塩率と透過水量の双方は好適な水準に確保されている。

【0057】

【発明の効果】以上のお説明で明らかなように、本発明の

逆浸透複合膜は、基材と支持膜の平均空隙率と平均孔径を最適化することにより、高圧運転下においても、圧密化や変形が起こりづらく設計されており、もって水質低下を招くことなく高い透水性能が実現されている。

【図面の簡単な説明】

【図1】逆浸透複合膜の1例を示す部分断面図である。

【図2】本発明の逆浸透複合膜を含むスパイラル型逆浸透膜エレメントの1例を示す部分切欠斜視図である。

【図3】図2のIII-III線に沿う断面図である。

【図4】本発明の逆浸透複合膜を含む膜モジュールを示す概略図である。

【図5】逆浸透膜エレメントの1例を示す部分切欠斜視図である。

【図6】図5のVI-VI線に沿う断面図である。

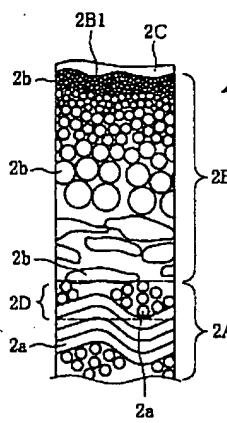
【図7】集水管の外周に配置されるシート状物の1例を示す断面図である。

【符号の説明】

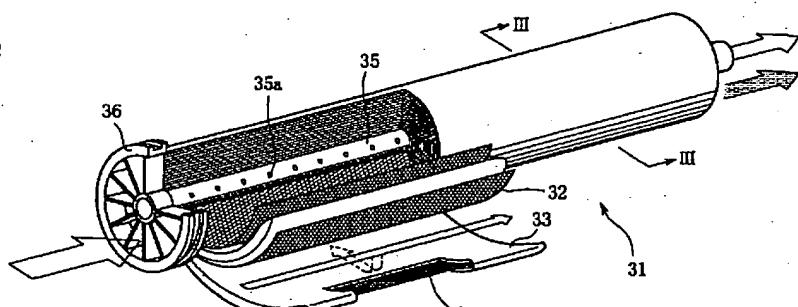
- 1 集水管
- 1 a 透孔
- 2 逆浸透複合膜
- 2 A 基材
- 2 a 基材2 Aを構成する繊維
- 2 B 支持膜
- 2 B₁ 支持膜2 Bの膜面
- 2 b 支持膜2 Bの連通孔
- 2 C 分離機能層
- 2 D 基材2 Aと支持膜2 Bの接合界面
- 3 透過水流路材
- 4 供給海水水流路材

- 4 a 繊維
- 5 枠体
- 6 供給海水
- 6 a 透過水
- 6 b 濃縮水
- 3 1 スpiral型逆浸透膜エレメント
- 3 2 供給液流路材
- 3 3 逆浸透複合膜
- 3 4 透過液流路材
- 3 5 集水管
- 3 5 a 透孔
- 3 6 ブラインシール
- 3 7 縫手
- 3 8 耐圧容器
- 3 9 供給液口
- 4 0 透過液口
- 4 1 排出口
- 4 2 プロダクトエンドキャップ
- 5 0 膜モジュール

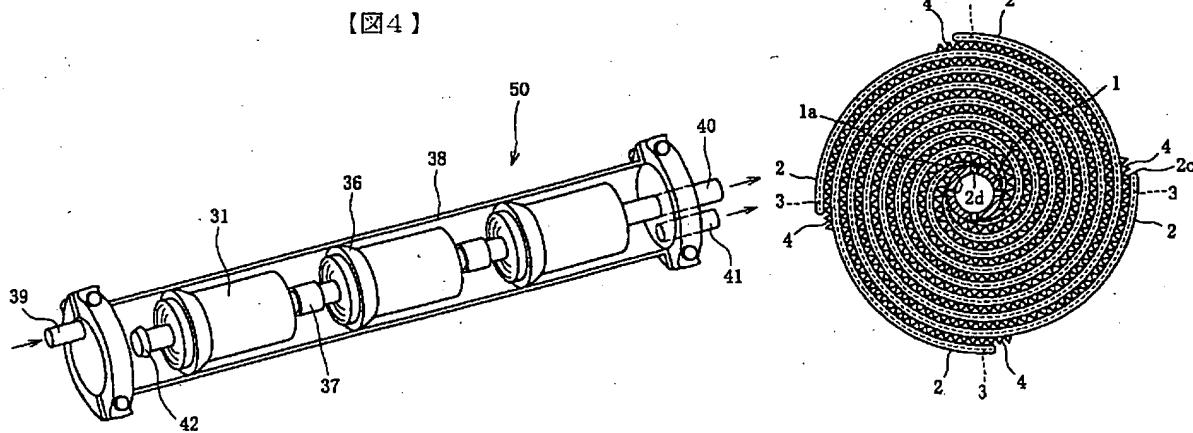
【図1】



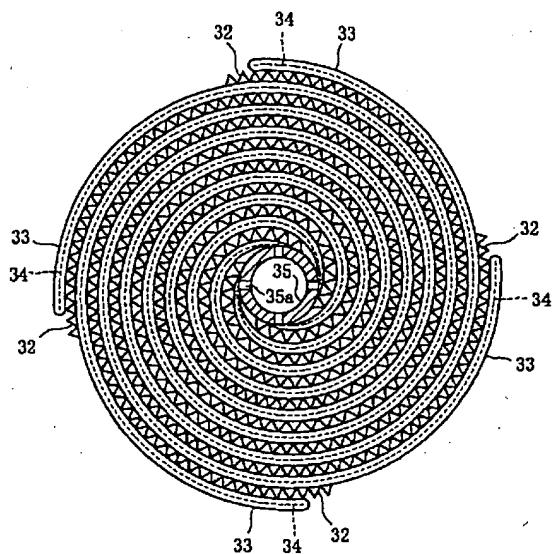
【図2】



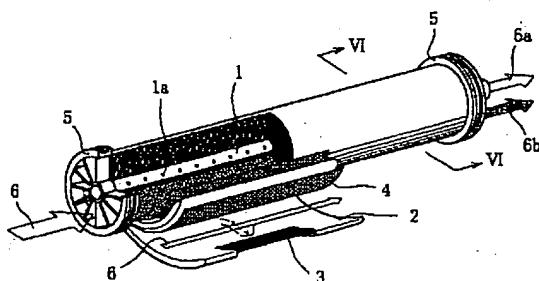
【図6】



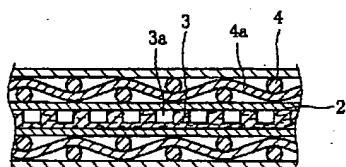
【図3】



【図5】



【図7】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.⁷ 識別記号
 C 02 F 1/44
 C 08 J 5/18 C F G
 // C 08 L 77:06

(72) 発明者 古野 修治
 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株
 式会社滋賀事業場内

F I テーマード (参考)
 C 02 F 1/44 G
 C 08 J 5/18 C F G
 C 08 L 77:06

F ターム (参考) 4D006 GA03 HA62 HA65 MA06 MA22
 MA24 MB16 MC56 MC62 NA44
 NA46 PA02 PB03
 4F071 AA56 AF53 AF54 AH02 BA02
 BB12 BC02